

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/868447



REC'D 23 FEB 2000	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

DE 99/4018
EU

Die MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH in München/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht"

am 18. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 23 C 16/44 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 27. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Zeichen: 198 58 701.5



Wenner

Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht, bei dem wenigstens eine Ausgangssubstanz bereitgestellt wird, die Ausgangssubstanz
5 durch Erwärmen verdampft und die so erzeugten Beschichtungsgase zu einem zu beschichtenden Bauteil, das auf eine Abscheidetemperatur erwärmt wird, transportiert und dort unter Abscheidung der Schicht zersetzt werden.

Zur Herstellung von Wärmedämmschichten sind sog. Aufdampfverfahren (EB-PVD)
10 bekannt, bei denen die auf dem metallischen Bauteil abzuscheidenden Substanzen, wie z.B. Zirkoniumoxid, in einer Hochvakuumumgebung mit einem Elektronenstrahl verdampft werden. Infolge der starken Energieeinbringung bildet sich eine dünne, schmelzflüssige Zone, aus der die Substanzen verdampfen und sich in einer Kondensationsreaktion an der Oberfläche des Bauteils ablagern. Die auf diese Weise hergestellten Schichten besitzen eine dehnungstolerante, kolumnare Struktur, welche die
15 im Thermowechselbetrieb auftretenden Spannungen besser aufnehmen kann und zu einer verlängerten Lebensdauer führt.

Als nachteilig erweisen sich bei diesen Verfahren die extrem hohen Anlagenkosten
20 für die Elektronenstrahlkanone, für die Erzeugung des Hochvakuums, für die Vakuumkammer und für die Partialdrucksteuerung. Des weiteren lassen sich die nicht direkt sichtbaren Flächen des Bauteils während des Beschichtungszyklus nicht oder nur unzureichend beschichten.

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von Wärmedämmschichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) konnten bisher lediglich schlecht haftende, sehr dünne Schichten mit niedriger Abscheiderate ohne kolumnare Struktur hergestellt werden, die zudem unerwünschte Kohlenstoffverunreinigungen in größeren Mengen enthalten. Der Auswahl der Ausgangssubstanzen kommt im Hinblick auf den technischen Einsatz eine besondere Bedeutung zu, da diese zum einen nicht zu teuer sein
30 dürfen und zum anderen in ausreichenden Mengen verfügbar sein müssen.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, bei dem eine Wärmedämmschicht mit guten Schichteigenschaften und einer kolumnaren Struktur möglichst kostengünstig hergestellt wird.

5

Die Lösung dieses Problems ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangssubstanzen metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle bereitgestellt werden, die Ausgangssubstanzen auf maximal 250 °C unter Bildung von Beschichtungsgasen erwärmt und die Beschichtungsgase zu dem zu beschichtenden Bauteil transportiert werden, dessen Oberfläche auf eine Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt wird.

10

Dabei erweist sich als vorteilhaft, daß sich mit dem auf dem Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) basierenden Verfahren Zirkon- und z.B. Yttriumoxid enthaltende Wärmedämmschichten mit ausreichend großer Schichtdicke von etwa 25 bis 1000 µm herstellen lassen. Zudem besitzen die so hergestellten Wärmedämmschichten eine geeignete Kristallstruktur und Morphologie sowie geforderte Schichteigenschaften. Die Schichten sind im Hinblick auf ihre Beständigkeit im Thermowechselversuch mit den nach dem EB-PVD hergestellten Verfahren vergleichbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß anders als bei den sog. Aufdampfverfahren (EB-PVD) aufgrund der Streukraft des Prozesses auch die nicht unmittelbar sichtbaren Oberflächen des zu beschichtenden Bauteils beschichtet werden können.

20

In einer bevorzugten Ausgestaltung werden von Diketonen abgeleitete, metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitgestellt, da sich bei diesen beim Auftreffen auf die auf Abscheidetemperatur erwärmte Oberfläche des Bauteils eine vollständige Zersetzung bzw. Verbrennung der Beschichtungsgase ergibt. Zudem haben diese den Vorteil gegenüber Alkoholaten, daß sie nicht hydrolyseempfindlich sind und sich mithin einfacher handhaben lassen.

30

Weiterhin ist bevorzugt, daß die Beschichtungsgase mit einem Trägergas, wie z.B. Sauerstoff oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Argon, gemischt werden.

5 In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Beschichtungsgase bzw. die Beschichtungsgase und das Trägergas in einem auf maximal 250 °C erwärmten Einlaßsystem zu dem zu beschichtenden, in einem Rezipienten angeordneten Bauteil transportiert werden.

10 Es erweist sich als zweckmäßig, das Verfahren bei einem niedrigen Prozeßdruck von 0,5 bis 50 mbar durchzuführen, um den Transport der Beschichtungsgase bzw. der Beschichtungsgase und des Trägergases möglichst schnell durchzuführen und so deren Verweilzeit in der durch die Wärmestrahlung des auf die Abscheidetemperatur erwärmten Bauteils bzw. Substrats bedingten, heißen Zone möglichst kurz zu halten und Gasphasenreaktionen zu minimieren.

15 Bevorzugt werden als Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle Yttrium, Lanthan, Calcium, Magnesium oder Cer bereitgestellt, da diese im Hinblick auf die Prozeßkosten nicht zu teuer und darüber hinaus für den technischen Einsatz in ausreichenden Mengen verfügbar sind.

20 Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

25 Fig. 1 eine schematische Schnittansicht durch eine gemäß einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Wärmedämmschicht und

30 Fig. 2 eine mikroskopische Aufnahme einer gemäß einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Wärmedämmschicht, in der eine kolumnare Struktur zu erkennen ist.

Fig. 1 zeigt eine im ganzen mit 1 bezeichnete Wärmedämmschicht mit einer kolumnaren Struktur 2, d.h. einer sog. Stengelkristallstruktur, die auf einem mit einer Hafts-
schicht 3 versehenen Substrat 4 abgeschieden ist. Das Substrat 4 ist bei dem vor-
liegenden Ausführungsbeispiel eine im Betrieb heißgasumströmte Oberfläche einer
5 metallischen Laufschaufel von einer Gasturbine. Alternativ können mit dem Verfah-
ren z.B. auch Leitschaufeln von Gasturbinen oder andere heißgasbeaufschlagte Teile
von Verbrennungskraftmaschinen beschichtet werden.

Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel des Verfahrens zur Herstellung einer
10 Wärmedämmschicht mittels Gasphasenabscheidung (CVD) wird zunächst eine Hafts-
schicht 3 mit einem herkömmlichen Verfahren auf die heißgasumströmte Oberfläche
der Laufschaufel 4 aufgebracht. Die Haftsicht 3 ist bevorzugt heißgaskorrosions-
beständig und kann z.B. eine Aluminium-Diffusionsschicht, eine Platin/ Aluminium-
Diffusionsschicht oder eine sog. MCrAlY-Auflageschicht sein.

15 Anschließend werden die Ausgangssubstanzen für die Abscheidung der Wärme-
dämmschicht 1 mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) bereitgestellt.
Hierfür werden Acetylacetonatkomplexe von Zirkonium und Yttrium ausgewählt, die
jeweils in Pulverform vorliegen und zur Ausbildung der gewünschten.
20 Schichtstöchiometrie im benötigten Verhältnis gemischt werden. Alternativ können
die Ausgangssubstanzen auch getrennt verdampft und in der Gasphase gemischt
werden. Die Ausgangssubstanzen werden durch Erwärmen auf maximal 250 °C u n-
ter Bildung der Beschichtungsgase verdampft bzw. in die Gasphase überführt und zu
den zu beschichtenden Laufschaufeln 4 transportiert. Das Transportieren erfolgt
25 mittels geeigneter Trägergase, wie z.B. Sauerstoff oder einem Gemisch aus Sauer-
stoff und Argon.

Zudem werden die zu beschichtenden Oberflächen der Laufschaufeln 4 mit einer
geeigneten Wärmequelle auf eine Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100
30 °C erwärmt. Dabei ist gewährleistet, daß die Beschichtungsgase auf ihrem Strö-
mungsweg zu den zu beschichtenden Laufschaufeln 4 nicht auf über 250 °C er-
wärmt werden. Dieses erfolgt z.B. durch Einsatz eines auf maximal 250 °C erwär m-
ten und unter Berücksichtigung der Wärmequellen für die Bauteile bzw. Laufscha u-

fein 4 angeordneten Einlaßsystems, durch welches die Beschichtungsgase und das Trägergas zu der zu beschichtenden Oberfläche der Laufschaufel 4 transportiert werden.

- 5 In der Nähe der auf die Abscheidetemperatur erwärmten Oberfläche der Laufschaufeln 4 läßt sich eine solche Erwärmung der Beschichtungsgase infolge der Wärmestrahlung unter Umständen nicht vollständig vermeiden. Um die bei erhöhten Temperaturen möglichen Gasphasenreaktionen der Beschichtungsgase zu unterbinden, erfolgt die Herstellung bzw. Abscheidung der Wärmedämmschicht 1 bei vergleichsweise niedrigen Prozeßdrücken von 0,5 bis 50 mbar und mithin einer geringen
- 10 Verweilzeit in den heißen Zonen um die auf Abscheidetemperatur erwärmten Laufschaufeln 4 herum. Zur Erzielung des für die vorliegende Gasphasenabscheidung erforderlichen, niedrigen Prozeßdrucks wird das Verfahren in einem geschlossenen Rezipienten durchgeführt, an den eine Pumpe angeschlossen ist.

- 15 Beim Auftreffen der Beschichtungsgase auf die auf Abscheidetemperatur erwärmten Oberflächen der Laufschaufeln 4 erfolgt die chemische Zersetzung der Ausgangssubstanzen und die Abscheidung von mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid unter Bildung der Wärmedämmschicht 1 und gasförmiger Nebenprodukte. Aufgrund der
- 20 hohen Abscheidetemperaturen erfolgt eine vollständige Zersetzung. Es treten kaum Kohlenstoffverunreinigungen auf. Darüber hinaus weist die abgeschiedene Wärmedämmschicht 1 eine dehnungstolerante, kolumnare Struktur 2 bzw. eine sog. Stengelkristallstruktur auf, die sich vorteilhaft auf die Thermowechselbeständigkeit und die Lebensdauer der Wärmedämmschicht 1 auswirkt. Durch Ausnutzung der
- 25 aerodynamischen Strömungsverhältnisse werden bei dem vorliegenden Verfahren infolge der Streuung nicht nur die direkt sichtbaren bzw. angeströmten Oberflächen der Laufschaufeln 4, sondern alle mit den Beschichtungsgasen angeströmten und erwärmten Oberflächen beschichtet. Die Nebenprodukte werden in einem nachgeschalteten Pyrolyseofen zersetzt und anschließend gefiltert und entsorgt

- 30 Zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Beschichtung können die Laufschaufeln 4 in dem Rezipienten bewegt werden. Je nach Steuerung des Verfahrens lassen sich Wärmedämmschichten 1 mit einer Schichtdicke von etwa 25 bis 1000 μm auf den

- Oberflächen der Laufschaufeln 4 abscheiden, wobei die Schichtdicke im allgemeinen zwischen 75 und 250 μm liegt. Im Vergleich zu Laufschaufeln werden bei Leitschaufeln von Gasturbinen häufig Wärmedämmschichten 1 mit höheren Schichtdicken abgeschieden. Zur Bildung der Wärmedämmschichten 1 wird vorliegend mit 7 - 9
- 5 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid abgeschieden. Das Verfahren läßt sich für alle heißgasbeaufschlagte Teile einer Gasturbine oder anderer Verbrennungskraftmaschinen anwenden.

Fig. 1

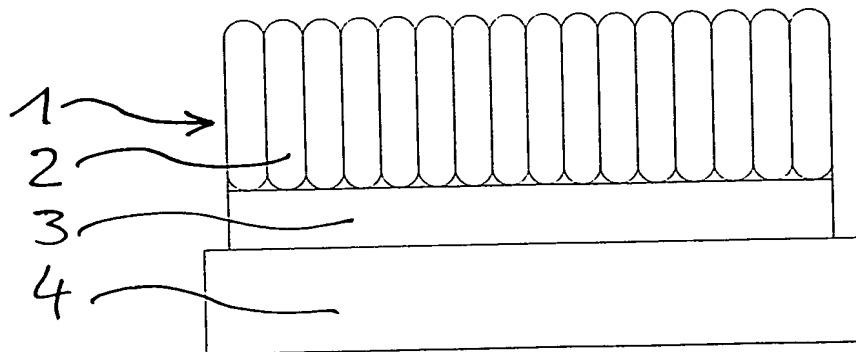
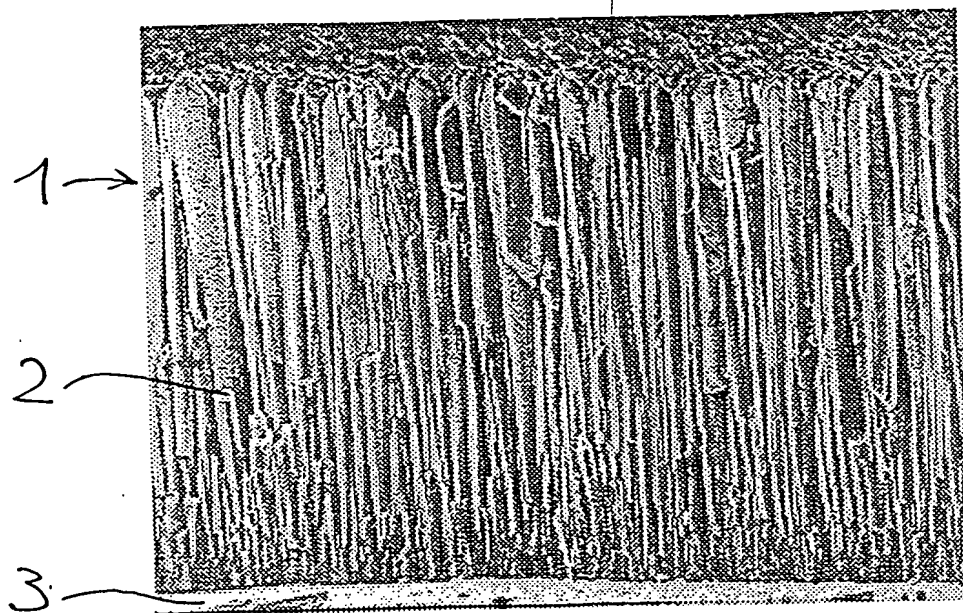


Fig. 2



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht, bei dem wenigstens eine Ausgangssubstanz bereitgestellt wird, die Ausgangssubstanz durch Erwärmen verdampft und die so erzeugten Beschichtungsgase zu einem zu beschichtenden Bauteil (4), das auf eine Abscheidetemperatur erwärmt wird, transportiert und dort unter Abscheidung einer Schicht (1) zersetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangssubstanzen metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle bereitgestellt werden, die Ausgangssubstanzen auf maximal 250 °C unter Bildung der Beschichtungsgase erwärmt und die Beschichtungsgase zu dem zu beschichtenden Bauteil (4), dessen Oberfläche auf eine Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt wird, transportiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von Diketonen abgeleitete, metallorganische Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitgestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Acetylacetonate von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitgestellt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Tetramethylheptandionate von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle als Ausgangssubstanzen bereitgestellt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle Yttrium, Lanthan, Calcium, Magnesium oder Cer bereitgestellt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsgase mit einem Trägergas gemischt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägergas Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff und Argon bereitgestellt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsgase bzw. die Beschichtungsgase und das Trägergas in einem auf maximal 250 °C erwärmten Einlaßsystem zu dem zu beschichtenden Bauteil (4) transportiert werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Prozeßdruck von 0,5 bis 50 mbar.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangssubstanzen als Pulver bereitgestellt werden.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 7 bis 9 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid abgeschieden wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmedämmschicht (1) mit einer Schichtdicke zwischen 25 und 1000 µm auf dem zu beschichtenden Bauteil (4) abgeschieden wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmedämmschicht (1) mit einer Schichtdicke zwischen 75 und 250 µm abgeschieden wird.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht, bei dem wenigstens eine Ausgangssubstanz bereitgestellt wird, die Ausgangssubstanz durch Erwärmen verdampft und die so erzeugten Beschichtungsgase zu einem zu beschichtenden Bauteil (4), das auf einer Abscheidetemperatur erwärmt wird, transportiert und dort unter Abscheidung einer Schicht (1) zersetzt werden, wobei zur Erzeugung einer Wärmedämmschicht (1) mit kolumnarer Struktur und einer ausreichenden Schichtdicke als Ausgangssubstanzen metallorganischer Komplexe von Zirkonium und wenigstens einem Stabilisierungselement aus dem Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle bereitgestellt werden, die Ausgangssubstanzen auf maximal 250 °C unter Bildung der Beschichtungsgase erwärmt und die Beschichtungsgase zu den zu beschichtenden Bauteil (4), dessen Oberfläche auf einer Abscheidetemperatur zwischen 300 °C und 1100 °C erwärmt wird, transportiert werden (Fig. 1).

Fig. 1

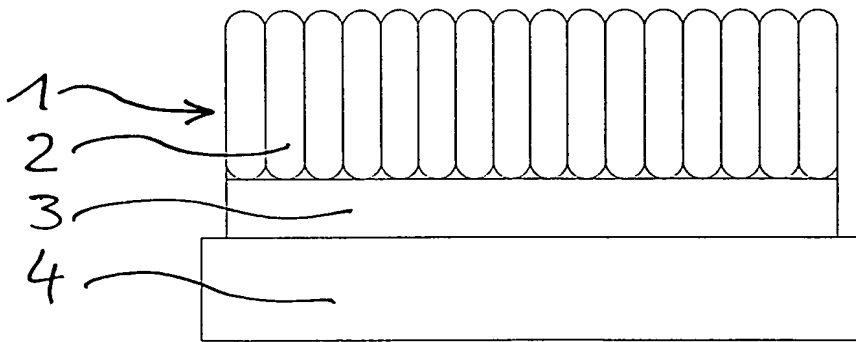


Fig. 2

